

УДК 620.1:629.7.023

В.В. Семенычев¹, Т.Б. Смирнова¹**ОЦЕНКА ПОРИСТОСТИ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ
НА РАЗЛИЧНЫХ КЛАССАХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ СИСТЕМЫ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-7-7

Проведены измерения стационарных потенциалов в 3%-ном водном растворе NaCl пиролитического карбидохромового покрытия (ПКХП), осажденного на образцы из различных конструкционных материалов, таких как сталь 30ХГСА, титановый сплав ВТ6 и алюминиевый сплав Д16ч.-Т. Диапазон толщин карбидохромового покрытия составлял от 6 до 30 мкм. Для того чтобы исключить влияние подложки на формирование стационарного потенциала, ПКХП осаждали на стекло. За стационарный принимали потенциал, установившийся через 72 ч. Кроме образцов с покрытием исследованы исходные образцы выбранных конструкционных сплавов. Показано, что ПКХП является катодным покрытием, а значение его стационарного потенциала составляет +285 мВ. Стационарные потенциалы использованных конструкционных материалов имеют отрицательные значения – от -110 до -730 мВ. Анализ полученных экспериментальных материалов показал, что снижение толщины покрытия приводит к сдвигу значения стационарного потенциала в отрицательную область, т. е. при малых толщинах ПКХП подложка через поры в покрытии оказывает воздействие на формирование стационарного потенциала системы.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.1. «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: карбидохромовое покрытие, стационарный потенциал, конструкционные сплавы.

Stationary potentials of pyrolytic chromecarbide coating (PCCC), deposited on samples of various structural materials, like steel 30HGSA, titanium alloy VT6 and aluminum alloy D16ch.-T have been measured in 3% aqueous NaCl solution. Thickness of chromecarbide coatings ranged from 6 to 30 μm. In order to eliminate the influence of substrate on formation of stationary potential the PCCC was deposited on glass samples. The potential steady-stated in 72 hours was taken as stationary. Additionally to coated samples the initial samples of selected structural alloys were studied. Research has shown that PCCC is a cathode coating and the value of its stationary potential is +285 mV. Stationary potentials of the used structural materials have negative values, which range from -110 to -730 mV. Analysis of experimental data showed that the decrease in thickness of coating leads to a shift of the value of stationary potential to negative range, i. e. at small coating thicknesses substrate through the pores in the coating has an impact on formation of system stationary potential.

Work is executed within implementation of the complex scientific direction 17.1. «Ecologically safe, plasma electrolytic coatings for light alloys» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: chromecarbide coating, stationary potential, structural alloys.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Создание комплексной антикоррозионной защиты, упрочняющих, износостойких защитных и теплозащитных покрытий является одним из приоритетных стратегических направлений развития материалов и технологий [2, 3]. Новый уровень развития авиации в будущем могут обеспечить только принципиально новые материалы и технологии, так как традиционные уже исчерпали себя. Разработка новых технологических процессов, обеспечивающих получение функциональных и защитных покрытий с повышенным уровнем свойств, является важной материаловедческой задачей [1]. В настоящее время в мире наблюдается переход к шестому технологическому укладу, который характеризуется развитием и применением нанотехнологий, микромеханики, фотоники, квантовых технологий и термоядерной энергетики [4].

В последнее время широкое распространение получили покрытия, осаждаемые из паровой фазы металлоорганических соединений путем их термического разложения [5–8]. Такие пиролитические карбидохромовые покрытия (ПКХП) имеют уникальные характеристики, величина их микротвердости может достигать 20–25 ГПа, они обладают гидрофобными свойствами, могут эксплуатироваться при температурах до 1000°C, не растворяются в минеральных и органических кислотах, являются износостойкими [9]. Покрытие может осаждаться практически на любые материалы, которые не изменяют своих свойств после воздействия на них температуры ~450°C [10].

Несмотря на описанные высокие свойства ПКХП, оно всегда работает вместе с покрываемым металлом, образуя систему «материал–покрытие», а это при определенных обстоятельствах (нарушение целостности покрытия, пористость) приводит к образованию гальванического элемента и, как следствие, к возникновению токов коррозии [11], при этом растворяться будет электрод с более отрицательным потенциалом [12]. Таким образом, покрытие необходимо исследовать с точки зрения электрохимического взаимодействия с различными конструкционными материалами [13].

Цель данной работы – исследование влияния толщины ПКХП, осажденных на такие конструкционные материалы, как сталь 30ХГСА, алюминиевый сплав Д16ч.-Т, титановый сплав ВТ6, и на значения стационарных потенциалов системы «подложка–покрытие».

Материалы и методы

Образцы в виде пластин размером 60×10 мм толщиной 2,5 мм изготавливали из сплавов Д16ч.-Т, ВТ6 и стали 30ХГСА. Одну сторону образца покрывали ПКХП, другую сторону и торцы – лаком АК-20, толщина ПКХП составляла 6, 15 и 30 мкм. Покрытие осаждали на установке ВРПО-08 в вакууме (1,33 Па) путем испарения хроморганической жидкости «Бархос» при температуре 250°C и последующего ее разложения на образце, нагретом до температуры 450°C.

Стационарные потенциалы образцов сплавов без покрытия и с ПКХП различной толщины определяли относительно хлорсеребряного электрода сравнения в 3%-ном водном растворе NaCl, за стационарный принимали потенциал, установившийся через 72 ч. По полученным значениям строили графики, характеризующие изменение потенциала во времени для каждой толщины покрытия, осажденного на выбранные конструкционные материалы; аналогичные графики строили и для сплавов без покрытия.

Для того чтобы при определении стационарного потенциала самого покрытия гарантированно исключить влияние подложки, ПКХП также наносили на стеклянные образцы таких же размеров, как и образцы из конструкционных сплавов. Измерение потенциалов различных образцов проводили с помощью потенциостата П-5848, в каждой партии испытывали по 5 образцов.

Результаты и обсуждение

Вначале была построена кривая, характеризующая изменение потенциала во времени на стеклянных образцах с ПКХП. Эта базовая кривая позволила определить значение стационарного потенциала покрытия, исключив влияние на него материала подложки. Экспериментально определено, что значение стационарного потенциала ПКХП в 3%-ном водном растворе NaCl составляет +285 мВ, стали 30ХГСА: -600 мВ, алюминиевого сплава Д16ч.-Т: -730 мВ, а титанового сплава ВТ6: -110 мВ. Таким образом, установлено, что ПКХП является катодным для всех выбранных конструкционных материалов. Поскольку катодные покрытия защищают покрываемый металл лишь механически, необходимо, чтобы они были беспористыми, однако экспресс-метод (метод наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302) не гарантирует в покрытиях катодного типа регистрации сквозных пор, диаметр которых меньше 6–10 мкм, т. е. имеющиеся в покрытии микропоры могут быть не обнаружены этим методом [14]. Применение данного метода для образцов из стали 30ХГСА с ПКХП показало отсутствие пор в покрытии или наличие пор небольших размеров.

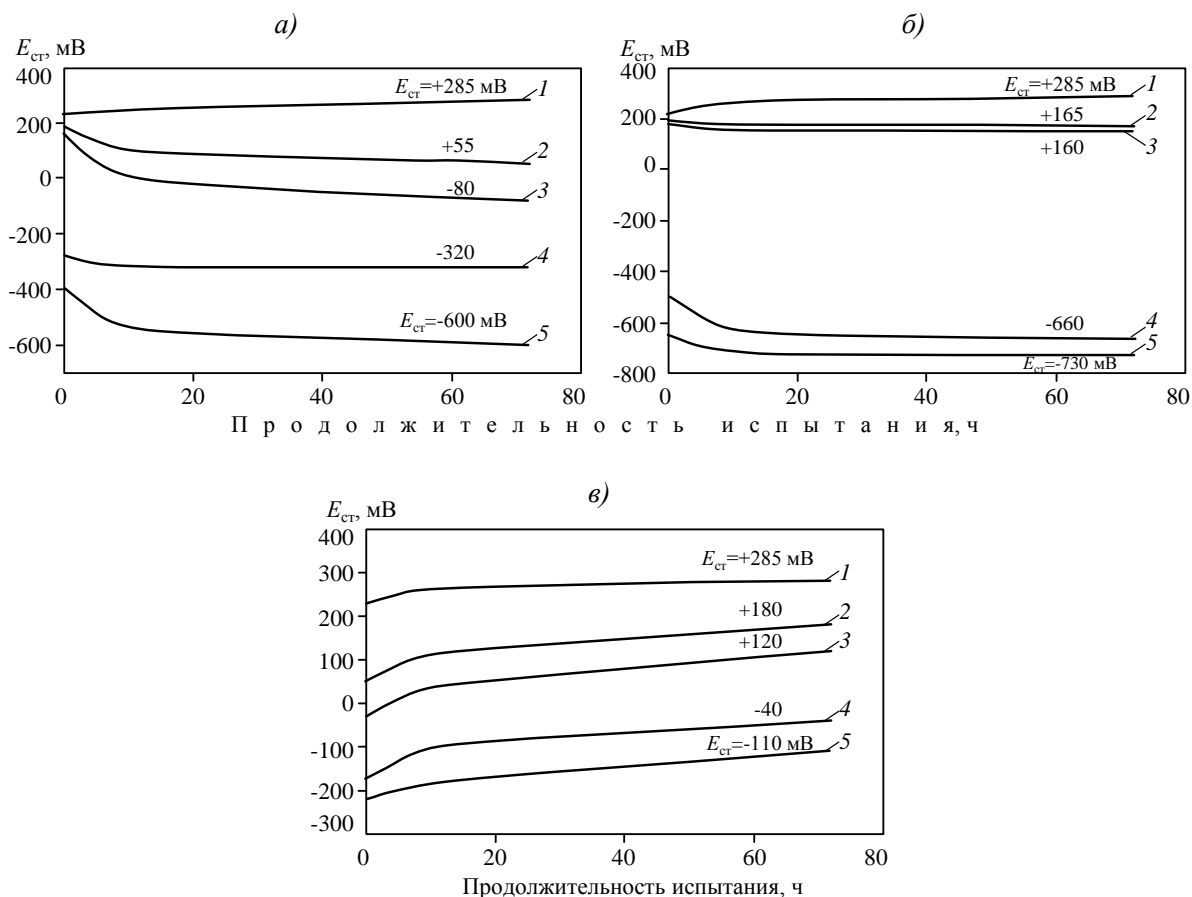
Поскольку рассмотренный экспресс-метод обнаружения пор в покрытиях катодного типа применим только для регистрации пор диаметром более 6–10 мкм, использовался метод измерения стационарных потенциалов образцов конструкционных материалов с ПКХП различной толщины. Суть метода заключается в том, что наличие сквозных пор в покрытии влияет на значение стационарного потенциала системы «материал подложки–покрытие» [15]. Действительно, чем больше сквозных пор в покрытии, тем ближе значение стационарного потенциала системы к значению стационарного потенциала материала подложки. И наоборот, чем меньше сквозных пор в покрытии, тем ближе значение стационарного потенциала системы к значению стационарного потенциала покрытия. Следует отметить, что речь идет именно о стационарных потенциалах системы «материал подложки–покрытие», которые, являясь интегральной характеристикой стационарных потенциалов материала подложки и покрытия, занимают промежуточное положение между ними и зависят от толщины покрытия.

На рисунке приведены результаты измерений потенциалов ПКХП, подложек и использованных материалов с покрытиями различной толщины. Для наглядности график изменения потенциала стеклянного образца с ПКХП приведен на всех рисунках.

Из представленных на рисунке, *а* данных видно, что потенциал ПКХП за 3 сут испытаний меняется незначительно, а значение его стационарного потенциала составляет +285 мВ. С уменьшением толщины ПКХП стационарные потенциалы системы «сталь–покрытие» снижаются и при толщине покрытия ≤ 15 мкм приобретают отрицательные значения, что свидетельствует о влиянии стационарного потенциала стали (-600 мВ) на потенциал системы «сталь–покрытие». Следовательно, чем тоньше покрытие, тем больше в нем сквозных пор, за счет которых и происходит смещение потенциала системы «сталь – покрытие» в отрицательную область.

На рисунке, *б* показано изменение потенциалов, сформировавшихся на образцах из алюминиевого сплава Д16ч.-Т с ПКХП различной толщины. Как и в предыдущем случае, уменьшение толщины ПКХП приводит к процессу, обратному облагораживанию потенциала системы «сплав Д16ч.-Т–покрытие», а в диапазоне толщин покрытия от 15 до 6 мкм происходит резкое падение потенциала системы. Так, при толщине ПКХП около 6 мкм значение стационарного потенциала системы приближается к значению стационарного потенциала алюминиевого сплава Д16ч.-Т. Некоторое различие в поведении этих двух электроотрицательных сплавов (30ХГСА и Д16ч.-Т), скорее всего, связано с тем, что сталь 30ХГСА в этом электролите находится в активной области, а алюминиевый сплав Д16ч.-Т – в пассивной.

Графики, показанные на рисунке, *в*, расположены более компактно. Стационарный потенциал титанового сплава ВТ6 на ~500 мВ более положительный, чем потенциалы стали и алюминиевого сплава, и составляет -110 мВ, а диапазон измеренных значений стационарных потенциалов не превышает 500 мВ.



Кинетика изменения стационарного потенциала $E_{ст}$ (1 – стеклянный образец-эталон с покрытием толщиной 15 мкм) на образцах из стали 30ХГСА (а), сплавов Д16ч.-Т (б) и ВТ6 (в) с нанесенным пиролитическим карбидохромовым покрытием толщиной 30 (2), 15 (3) и 6 мкм (4); 5 – без покрытия

Таким образом, измерение потенциалов образцов конструкционных материалов различного класса с ПКХП показало, что уменьшение толщины покрытия во всех случаях приводит к сближению значений потенциала системы «сплав–покрытие» и потенциала материала подложки и, наоборот, увеличение толщины покрытия сближает потенциал системы «сплав–покрытие» с потенциалом самого покрытия. Примененный метод оценки наличия сквозных пор в покрытии является качественным и не определяет количество пор в отличие от экспресс-метода, но он, безусловно, более чувствителен.

Заключение

Для покрытий катодного типа, в частности для ПКХП, предложен качественный метод оценки пористости, позволяющий обнаруживать в покрытии микропоры диаметром менее 6–10 мкм. Показано, что с уменьшением толщины ПКХП стационарный потенциал системы «сплав–покрытие» сдвигается в сторону стационарного потенциала материала подложки, а при увеличении толщины ПКХП – в сторону стационарного потенциала самого покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи / В кн. *Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: юбилейный науч.-технич. сб.* М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87.
4. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
5. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981. 324 с.
6. Костенков В.А., Крашенинников В.Н., Щенников В.И. и др. Влияние механических свойств металла подложки на формирование пиролитических хромовых покрытий // *Физика и химия обработки материалов*. 1979. Вып. 2. С. 109–113.
7. Панарин А.В. Пиролитические карбидохромовые покрытия. Технология получения и свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 14–18.
8. Кошелев В.Н., Семенычев В.В., Панарин А.В. Экологически безопасный технологический процесс нанесения защитных пиролитических алюминиевых покрытий без наводороживания стальной подложки // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. Т. 1. Специальный выпуск. С. 18–23.
9. Соколов В.Ф., Юрченко А.Д., Аржанникова Е.В., Шипигина Л.С. Защитное пиролитическое хромовое покрытие. Технология, свойства, применение: Обзор. М.: ЦНИИАтоминформ, 1989. 72 с.
10. Гафуров И.И., Панарин А.В. Пиролитическое хромирование как способ упрочняющей обработки литейных алюминиевых сплавов с высоким содержанием кремния // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2015. Т. 16. №6 (2). С. 412–415.
11. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Смирнова Т.Б. Оценка токов коррозии различных пар материалов методом прямого измерения // *Практика противокоррозионной защиты*. 2015. №2 (76). С. 44–50.
12. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение. М.: Машиностроение, 1967. 394 с.
13. Тупицын Г.И., Мхитарьян Л.С. Исследование защитных свойств металлических покрытий. М.: Оборонгиз, 1957. С. 145–183.
14. Кострицкий А.И., Карпов В.Ф., Кабанченко М.П. и др. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1991. 176 с.
15. Семенычев В.В., Смирнова Т.Б. О возможности оценки пористости покрытий потенциостатическими методами // *Авиационные материалы и технологии*. 2009. №2. С. 7–10.